Einwirkung von Chloral
auf bernsteinsaures Natrium
bei Gegenwart von Essigsäure-Anhydrid.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt von

HARRY EAST MILLER
aus San Francisco.

STRASSBURG
Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz
(Heitz & Mündel)
1888.

Nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Strassburg auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Fittig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für dessen steten Rat und Beistand meinen innigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Nachdem die sogenannte Perkin'sche Reaction durch die Arbeiten von Fittig und dessen Schülern klargelegt, und von denselben, sowie einigen anderen Chemikern, mit vielen Aldehyden der Fettreihe und aromatischen Reihe ausgeführt worden ist, schien es nicht uninteressant, die genannte Reaction mit einem gechlorten Aldehyd zu versuchen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Fittig unterwarf deshalb Herr Dr. Philipp Ott bernsteinsaures Natrium der Einwirkung von Chloral bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Er erhielt dabei eine Säure von der erwarteten Zusammensetzung — die Trichlormethylparaconsäure. Dieselbe bildet sich nach folgender Gleichung:

$$CCl^3 . CHO + \begin{matrix} CH^2 . COOH \\ | \\ CH^2 . COOH \end{matrix} = \begin{matrix} \quad\quad\quad\quad COOH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CCl^3 . CH . CH . CH^2 \\ \quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad O \text{———} CO \end{matrix} + H^2O$$

Da Herr Ott jedoch verhindert war, dieses interessante Resultat weiter zu verfolgen, wurde mir von Herrn Prof. Fittig die Aufgabe zu Teil, das chemische Verhalten dieser Säure einem eingehenderen Studium zu unterwerfen.

Es sei hier bemerkt, dass inzwischen O. Rubaffat[1], ohne Herrn Ott's und meine im Laufe der Untersuchung weiter erhaltenen Resultate zu kennen, den Versuch gemacht hat, Chloral auf die Natriumsalze der Essigsäure, Propionsäure und Phenylessigsäure einwirken zu lassen.

Er konnte jedoch in den Reactionsproducten keine gut charakterisirten Säuren auffinden.

Dieses negative Resultat bestätigt übrigens die schon von Crismer[2], Komnenos[3] und Schneegans[4] gemachte Erfahrung, dass die einbasischen Säuren mit den Aldehyden der Fettreihe sich nicht, oder viel schwerer, vereinigen lassen, als die zweibasischen.

Darstellung der Trichlormethylparaconsäure.

Man mischt fein pulverisirtes, bei 140° getrocknetes bersteinsaures Natrium innig mit Chloral und Essigsäureanhydrid im Verhältniss der Moleculargewichte in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben. Die Mischung erwärmt sich hierbei von selbst so stark, dass sie nahezu in's Sieden gerät.

Erst wenn die Heftigkeit der Reaction nachgelassen hat, erhitzt man im Paraffinbade auf 110—120° etwa 3—4 Stunden lang.

Die bis dahin dicke, breiartige Masse wird nun fest. Bald beginnt sie sich zu bräunen; schliesslich wird sie vollständig schwarz, bei welch' letztem Stadium der Reaction eine deutliche Gasentwicklung zu constatiren ist.

---

[1] Gazz. Chim. Ital. 1887. 406.
[2] Mém. de l'Acad. roy. de Belgique. 36.
[3] Annalen 218. 145.
[4] Annalen 227. 79.

Das Erhitzen wird nunmehr eingestellt, und das Reactionsproduct mit verhältnissmässig viel warmem Wasser zusammengebracht.

Ungelöst bleibt nur eine geringe Menge harzartiger Substanz, welche man durch Filtriren abscheidet.

Nur unter Beobachtung der in folgendem zu beschreibenden Massregeln gelingt es, eine befriedigende Ausbeute zu erzielen.

Die Lösung wird im Schüttelcylinder mit Schwefelsäure stark angesäuert, worauf hin die braune, trübe Lösung bedeutend heller wird.

Lässt man die tüchtig durchgeschüttelte Flüssigkeit einige Stunden stehen, so scheiden sich am Boden des Gefässes harte, krystallinische Krusten ab, welche aus der neuen Säure, gemengt mit einer harzartigen Substanz, bestehen.

Die nunmehr klar gewordene Flüssigkeit, welche noch den grössten Teil der neuen Säure aufgelöst enthält, wird von den Krusten abfiltrirt.

Die in letzteren noch enthaltene Säure kann daraus durch wiederholtes Auflösen in heissem Wasser und Entfernung des beim Erkalten abgeschiedenen Harzes gewonnen werden.

Die vereinigten klaren, wässerigen Lösungen werden mit Aether ausgeschüttelt [1].

Beim Abdestilliren des Aethers bleibt ein dunkles, gelbliches Oel zurück, welches noch Essigsäure und Chloral enthält und nach dem Erkalten zu einer festen strahligen Masse erstarrt.

Diese wurde wieder in Wasser gelöst und die Lösung zur Entfernung von Chloral und Essigsäure auf dem Wasserbade verdunstet. Da die Säure beim längeren Kochen mit

---

[1] Beim direkten Ausschütteln der angesäuerten, trüben Lösung mit Aether bildet sich eine, das weitere Arbeiten sehr hindernde, Emulsion, welche durch obiges Verfahren umgangen wird.

Wasser sich teilweise zersetzt, muss längeres Eindampfen vermieden werden.

Das Chloral verflüchtigt sich beim einmaligen Eindampfen, der Rest der Essigsäure wird im Evacuirexsiccator über Kali entfernt.

Um etwa vorhandene Bernsteinsäure abzuscheiden, wird die Säure in Chloroform gelöst; es bleiben nur Spuren von Bernsteinsäure zurück.

Die Ausbeute an roher Säure beträgt nach diesem Verfahren 80 % der theoretisch berechneten Menge, welche sich nach Abzug des durch das Reinigen entstehenden Verlustes auf ungefähr 60 % reduzirt.

Trichlormethylparaconsäure.

Die Säure lässt sich aus Wasser und Benzol umkrystallisiren, am besten aus Wasser.

Aus heissem Wasser scheidet sie sich anfangs in feinen Oeltröpfchen ab, welche der Flüssigkeit ein milchiges Aussehen verleihen.

Die Tröpfchen sammeln sich am Gefässboden und erstarren bei längerem Stehen zu einer strahligen Masse.

Lässt man die Lösung abkühlen, giesst sie von dem Oel ab und gibt dann ein Paar Kryställchen der Säure hinzu, so krystallisirt letztere sofort in seidenartigen, feinen Nädelchen aus.

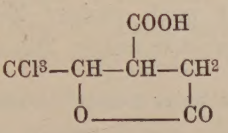
Die reine Säure schmilzt bei 97°, ist ungemein leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, leicht löslich in warmem Benzol, dagegen fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

I. 0,2537 gr der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,2724 gr CO^2 und 0,0501 gr H^2O.

II. 0,2468 gr der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,4276 gr AgCl.

Berechnet für $C^6H^5O^4Cl^3$		Gefunden I	II
C	29,09	29,28	
H	2,02	2,19	
Cl	43,03		42,86

Das Studium der durch obige Reaction entstandenen Säure hat zweifellos ergeben, dass sie die Trichlormethylparaconsäure



ist.

Trichlormethylparaconsaures Calcium.

Fünf Gramm der reinen Säure wurden in Wasser gelöst und in der Kälte mit Calciumcarbonat neutralisirt.

Die Salzbildung geht nur langsam vor sich. Es wird das überschüssige kohlensaure Calcium abfiltrirt und das Filtrat ins Vacuum gestellt.

Das sich nach kurzer Zeit noch in geringen Mengen ausscheidende kohlensaure Calcium entfernt man durch abermaliges Filtriren.

Beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung krystallisirt das Salz mit zwei Molekülen Wasser in garbenartig verwachsenen, glasglänzenden Prismen, die das Krystallwasser bei 100° verlieren.

0,2577 gr lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0162 gr H^2O und lieferten 0,0604 gr $CaSO^4$.

Berechnet für $(C^6H^4O^4Cl^3)^2\ Ca + 2\ H^2O$		Gefunden
Ca	7,03	6,89
2 H^2O	6,32	6,28

Trichlormethylparaconsaures Baryum.

Das Baryumsalz, welches ähnlich wie das Calciumsalz dargestellt wird, konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Da sich die Säure in der Kälte schwer vollständig mit Baryumcarbonat neutralisiren liess, wurde, um etwa noch vorhandene freie Säure zu entfernen, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt.

Im Auspumpexsiccator erhält man einen farblosen Syrup, welcher erst nach einiger Zeit zu einer weissen krystallinischen, hygroskopischen Masse erstarrt.

0,2585 gr bei 120° getrockneter Substanz lieferten 0,0948 gr $BaSO^4$.

Berechnet für $(C^6H^4O^4Cl^3)^2$ Ba		Gefunden
Ba	21,74	21,56

Trichlormethylparaconsaures Silber.

Das Salz ist bereits von Herrn Dr. Ott analysirt worden und krystallisirt nach seinen Angaben aus heissem Wasser in feinen, glänzenden Nadeln.

Salze der Trichlormethylitamalsäure.

Durch Kochen einer Lösung der Trichlormethylparaconsäure mit Basen kann man nicht zu den Salzen der Trichlormethylitamalsäure gelangen. Es bilden sich in diesem Falle, wie wir später sehen werden, die Salze der Isocitronensäure.

Beim Eindampfen einer neutralen, kohlensäurefreien Lösung des trichlormethylparaconsauren Calciums in der Wärme wird die Lösung sauer, und es scheidet sich eine schwer lösliche, weisse pulverige Substanz in kleinen Mengen aus. Diese Substanz erwies sich bei der Analyse als das trichlormethylitamalsaure Calcium.

I. 0,2499 gr bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,1085 gr $CaSO^4$.

II. 0,1027 gr bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,0448 gr $CaSO^4$.

Berechnet für		Gefunden	
$C^6H^5O^5Cl^3$ Ca		I	II
Ca	13,17	12,77	12,82

In grösserer Menge erhält man das eben beschriebene Salz, wenn man eine Lösung, aus welcher die bei der Neutralisation mit Calciumcarbonat gebildete Kohlensäure nicht durch vorheriges Stehen im Vacuum entfernt worden ist, längere Zeit im Sieden erhält. Die Bildung des Salzes erfolgt in diesem Falle durch die Einwirkung des in der Kohlensäure gelösten kohlensauren Calciums auf das trichlormethylparaconsaure Calcium. Die Thatsache, dass lactonsaure Salze, wenn die entsprechenden oxysauren Salze unlöslich oder schwer löslich sind, beim Kochen mit Wasser unter Aufnahme eines Moleküles Wasser in gleiche Moleküle freie Säure und oxysaures Salz zerfallen, ist schon früher bei einigen anderen Lactonsäuren beobachtet worden.

Das trichlormethylitamalsaure Baryum konnte nicht in analoger Weise wie das Calciumsalz erhalten werden; es scheint eine tiefergehende Zersetzung zu erleiden.

Isocitronensäure.

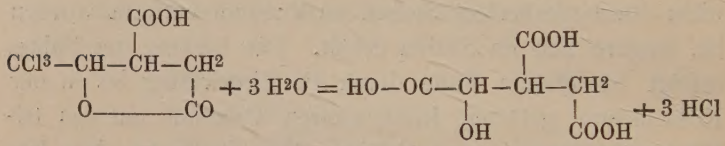
Es wurde beobachtet, dass beim Kochen mit Wasser die Trichlormethylparaconsäure sich teilweise unter Bildung von Salzsäure zersetzt.

Die Zersetzung bleibt jedoch stets, selbst bei längerem Kochen, eine unvollkommene. Bei Behandlung mit Baryum-

hydrat dagegen tritt bereits in der Kälte der ganze Chlorgehalt aus. Die Zersetzung erfolgt glatt nach der Gleichung:

$$2\ C^6H^5Cl^3O^4 + 6\ Ba(OH)^2 = (C^6H^5O^7)^2\ Ba^3 + 3\ BaCl^2 + 6\ H^2O$$

Dabei entsteht also das Baryumsalz einer dreibasischen Säure $C^6H^8O^7$, welche aus der Lactonsäure durch Austausch der drei Chloratome gegen Hydroxyl, Abspaltung von Wasser, und Lösung der Lactonbindung gebildet wird.



Diese Säure, welche mit der Citronensäure isomerisch ist und sich von dieser nur in Bezug auf die Stellung der Hydroxylgruppe unterscheidet, nenne ich Isocitronensäure.

0,2073 gr über Schwefelsäure getrocknete Trichlormethylparaconsäure wurden in viel Wasser gelöst und unter Umrühren eine Lösung von 1 gr reinem krystallisirten Baryumhydrat [berechnete Menge 0,789 gr $Ba(OH)^2 + 8\ H^2O$] hinzugefügt.

Nach halbstündigem Stehen wurde mit Salpetersäure angesäuert und der Chlorgehalt der Flüssigkeit durch Zusatz von salpetersaurem Silber ermittelt. Erhalten 0,3611 gr AgCl.

	Berechnet für $C^6H^5O^4Cl^3$	Gefunden
Cl	43,03	43,06

Die Entstehung der Isocitronensäure aus der Trichlormethylparaconsäure ist vollständig analog mit der Bildung der Ameisensäure aus Chloroform und der Benzoësäure aus Benzotrichlorid. Die Gruppe CCl^3 geht in CO—OH über.

Das Baryumsalz der neuen Säure bleibt unter den angegebenen Versuchsbedingungen, wenn man in der Kälte operirt, in der wässerigen Lösung. Es lässt sich die daraus frei gemachte Säure weder mit Aether noch mit Chloroform ausschütteln. Um sie zu isoliren wird zunächst das Baryumsalz durch längeres Kochen der wässerigen Lösung in einer schwer löslichen Modification abgeschieden.

Zehn Gramm in verhältnissmässig viel Wasser gelöster Trichlormethylparaconsäure wurden zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde etwas mehr als die berechnete Menge von reinem krystallisirten Baryumhydrat (etwa 40 gr) in festem Zustande hinzugegeben und einige Stunden gekocht.

Das Baryumsalz scheidet sich dann sofort aus; es wird aber erst nach längerem Kochen der Flüssigkeit in Wasser fast unlöslich und bildet alsdann ein weisses amorphes Pulver. Das schnell abfiltrirte Salz wird wieder in den Kolben gebracht und mit siedendem Wasser behandelt. Dies wiederholt man so lange, bis in dem Filtrat kein Chlor mehr nachzuweisen ist. Die Ausbeute an dem so erhaltenen ganz reinen Salz betrug ungefähr 80 % der berechneten Menge.

Zur Gewinnung der Isocitronensäure wird das Baryumsalz mit wenig Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zugabe von viel Wasser und Kochen geht das Salz in Lösung. Aus dieser wird das Baryum nunmehr genau mit Schwefelsäure ausgefällt.

Die durch Abfiltriren von dem schwefelsauren Baryum und Eindampfen auf dem Wasserbade erhaltene dickflüssige, noch stark nach Essigsäure riechende, gelbe Masse wird, um dieselbe von der Essigsäure zu befreien, mehrmals mit Wasser zur Syrupconsistenz eingedampft. Sie wird im Evacuirexsiccator zähe, und erstarrt vollständig erst nach einigen Wochen. Zur weiteren Reinigung wurde sie in Aceton gelöst. Dabei blieb ein geringer weisser Rückstand, der anorganische Materie enthielt. Aus der

abfiltrirten Lösung wurde das Aceton durch Verdunsten entfernt.

Die so erhaltene Säure, eine sehr hygroskopische, gelbe Masse, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin.

Sie ist, wie dies auch nicht anders zu erwarten war, keine reine Isocitronensäure, sondern ein Gemisch derselben mit der um ein Molekül Wasser ärmeren Lactonsäure (β-γ-Butyrolactondicarbonsäure).

Die Isocitronensäure ist nämlich, wie sich aus ihrer Bildungsweise ergiebt, eine γ-Oxysäure, und bei diesen tritt unter Wasserabspaltung Lactonbildung ein.

Dass jedoch die im Exsiccator getrocknete Masse noch erhebliche Mengen Isocitronensäure enthält, ergab sich aus den Analysen der Baryum- und Calciumsalze, welche daraus durch Neutralisation der wässerigen Lösung mit den entsprechenden Carbonaten in der Kälte erhalten wurden. Die Salze wurden durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol gereinigt.

	Berechnet für		Gefunden
	lactons. Salz	oxys. Salz	
Ba	44,34	52,09	50,97
Ca	18,86	24,09	23,54

Isocitronensaures Calcium.

In eine heisse, wässerige Lösung der Säure filtrirte ich durch einen langen, in die Flüssigkeit tauchenden Trichter Kalkwasser ein, bis dieselbe alkalisch blieb. Das Sieden musste einige Zeit unterhalten werden, um das Calciumsalz in den schwer löslichen Zustand überzuführen. Nach dem schnellen Decantiren der Flüssigkeit wurde das Salz mit heissem Wasser gekocht und ausgewaschen.

Bei dieser Darstellung des reinen Salzes erleidet man

jedoch wegen seiner nicht vollständigen Unlöslichkeit in Wasser erhebliche Verluste.

Das Salz ist ein weisser, pulveriger, amorpher Körper.

0,2460 gr über Schwefelsäure getrocknete Substanz verloren bei 160° 0,0087 gr H^2O und gaben 0,1927 gr $CaSO^4$.

Berechnet für $(C^6H^5O^7)^2\,Ca^3 + H^2O$		Gefunden
Ca	23,25	23,04
H^2O	3,48	3,54

Isocitronensaures Baryum.

Dieses bereits bei der Darstellung der Isocitronensäure beschriebene Salz ist in Wasser viel schwerer löslich als das isocitronensaure Calcium, und selbst mit Essigsäure nur schwer in Lösung zu bringen.

I. 0,2417 gr über Schwefelsäure getrocknete Substanz verloren bei 100° nicht an Gewicht, bei 200° 0,0050 gr H^2O und lieferten 0,2094 gr $BaSO^4$.

II. 0,3095 gr über Schwefelsäure getrocknete Substanz verloren bei 200° 0,0068 gr H^2O und lieferten 0,2672 gr $BaSO^4$.

Berechnet für $(C^6H^5O^7)^2\,Ba^3 + H^2O$		Gefunden I	Gefunden II
Ba	50,93	50,94	50,76
H^2O	2,23	2,08	2,20

Das Material zu Analyse I war aus der Isocitronensäure in analoger Weise wie das Calciumsalz erhalten: Analyse II wurde mit einem direkt aus der Trichlormethylparaconsäure erhaltenen Salz ausgeführt.

Isocitronensaures Silber.

Ein halbes Gramm der in Wasser gelösten Säure wurde genau mit Ammoniak neutralisirt, die Lösung dann zum

Sieden gebracht und mit salpetersaurem Silber versetzt. Das Salz bildet nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit heissem Wasser ein hellbraunes, amorphes Pulver.

I. 0,2677 gr über Schwefelsäure getrocknete Substanz verloren bei 100° 0,0014 gr und gaben 0,1673 gr Ag.

II. 0,2889 gr über Schwefelsäure getrocknete Substanz verloren bei 100° 0,0023 gr und gaben 0,1803 gr Ag.

III. 0,3102 gr über Schwefelsäure getrocknete Substanz verloren bei 100° 0,0022 gr und gaben 0,1580 gr CO^2 und 0,0363 gr H^2O.

Berechnet für		Gefunden		
$(C^6H^5O^7)Ag^3$		I	II	III
C	14,03			13,99
H	0,97			1,30
Ag	63,15	62,82	62,91	

Lactoisocitronensäure.

(β-γ-**Butyrolactondicarbonsäure.**)

Im Auspumpexsiccator geht die Isocitronensäure zum Teil in die Lactonsäure über, vollständig dagegen nur beim vorsichtigen Erhitzen auf 100°. Die Säure nimmt hierbei eine gelbliche Färbung an.

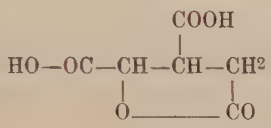
0,2602 gr im Vacuum getrocknete Substanz verloren bei 100° 0,0171 gr H^2O [1]) und gaben 0,3651 gr CO^2 und 0,0779 gr H^2O.

Berechnet für		Gefunden
$C^6H^6O^6$		
C	41,37	40,95
H	3,44	3,55

Die bei 100° erhaltene Lactonsäure ist jedenfalls ziemlich beständig und geht beim Lösen in Wasser nicht, oder

[1] Entsprechend einem Verluste von 6,57 % H^2O, während sich 9,37 % H^2O berechnen würden, falls die im Vacuum getrocknete Säure reine Isocitronensäure wäre.

wenigstens nicht in kurzer Zeit, in die dreibasische Oxysäure über, denn die wässerige Lösung giebt, wenn sie mit kohlensaurem Calcium oder kohlensaurem Baryum in der Kälte vollständig neutralisirt wird, nur die Salze der Lactonsäure. Der durch einfache Wasserabspaltung aus der Isocitronensäure gebildeten Lactonsäure muss die folgende Constitutionsformel zukommen:



Lactoisocitronensaures Calcium.

Ein Gramm auf 100° zum constanten Gewicht erhitzte Isocitronensäure wurde in wenig kaltem Wasser gelöst und mit Calciumcarbonat neutralisirt, hierauf das überschüssige kohlensaure Calcium abfiltrirt, und die Lösung im Exsiccator verdunstet. Das Salz scheidet sich in kleinen, zu Krusten verwachsenen Nadeln aus. Das lufttrockene Salz löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in der Wärme. Man braucht sehr viel Alkohol, um das Salz aus seiner wässerigen Lösung zu fällen.

Es ist dieses das einzige krystallisirte Salz, welches sowohl aus der Isocitronensäure als auch aus der Lactoisocitronensäure erhalten werden konnte. Das lufttrockene Salz enthält drei Moleküle Wasser, von welchen bei 100° nur zwei Moleküle weggehen.

0,2442 gr lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0,0317 gr H^2O und bei 145° im Ganzen 0,0492 gr H^2O und gaben 0,1247 gr $CaSO^4$.

Berechnet für $(C^6H^4O^6)Ca + 3H^2O$		Gefunden
Ca	15,03	15,01
$3H^2O$	20,30	20,14
$2H^2O$	13,53	12,98

Lactoisocitronensaures Baryum.

Das Salz kann nicht krystallisirt erhalten werden; beim Verdunsten seiner Lösung erhält man dasselbe als einen Gummi.

Am besten fällt man nach dem Neutralisiren der Lösung mit Baryumcarbonat und Abfiltriren des Ueberschusses das Salz mit Alkohol aus. Die Reinigung erfolgt durch Wiederauflösen in kaltem Wasser und abermalige Fällung mit Alkohol.

So dargestellt, bildet das Salz eine weisse, pulverige Masse, an welcher sich keine krystallinische Structur nachweisen lässt. Das trockene Salz löst sich nur schwer wieder in Wasser auf.

0,2853 gr über Schwefelsäure getrocknete Substanz verloren bei 100° 0,0150 gr H^2O und gaben 0,2050 gr $BaSO^4$.

Berechnet für $(C^6H^4O^6)$ Ba	Gefunden
44,34	44,59

Lactoisocitronensaures Silber.

Das Salz wurde durch Versetzen des in Wasser gelösten Calciumsalzes mit salpetersaurem Silber gefällt, abgesaugt und mit kaltem Wasser mehrmals gut ausgewaschen. Es ist eine weisse, amorphe Masse, die beim Trocknen sich etwas färbt.

0,1483 gr, bei 75° getrocknet, gaben 0,0822 gr Ag.

Berechnet für $(C^6H^4O^6)$ Ag^2	Gefunden
55,67	55,42

Dichlormethylparaconsäure.

Angeregt durch einen im hiesigen Institute ausgeführten Versuch der Condensation zwischen gewöhnlichem Aldehyd und bernsteinsaurem Natrium, welcher zu der Methylparaconsäure geführt hatte, versuchte ich auch durch Reduction der Trichlormethylparaconsäure zu der chlorfreien Lactonsäure zu gelangen.

Da die erstgenannte Reaction eine schlechte Ausbeute an der Säure lieferte, die Reaction zwischen Chloral und bernsteinsaurem Natrium aber sehr glatt verläuft, war es möglich, dass sich aus der Trichlormethylparaconsäure die Methylparaconsäure in einfacher Weise gewinnen liesse.

Als Reductionsmittel wurden sowohl Natriumamalgam in saurer Lösung als auch Zinkstaub und Eisessig, endlich auch Zinn und Salzsäure angewendet.

Die beiden letzten Reductionsmittel nehmen stets nur ein Chloratom heraus. Auch mit Natriumamalgam in stets sauer gehaltener Lösung konnte bei gelinder Einwirkung in der Kälte eine geringe Menge der zweifach gechlorten Säure erhalten werden; die Reduction geht jedoch in diesem Falle meistens weiter, und es entsteht ein Gemenge mehrerer Säuren; eine chlorfreie Säure war jedoch auch bei energischer Einwirkung aus dem Reactionsproduct nicht zu isoliren.

Die Ausbeute an der zweifach gechlorten Säure ist eine fast quantitative, wenn man mit Zinkstaub und Eisessig operirt.

Fünf Gramm in wenig Eisessig gelöster Trichlormethylparaconsäure wurden auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt unter zeitweiligem Zusatz von Zinkstaub. Das Zink löst sich ohne bemerkenswerte Wasserstoffentwicklung auf. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser verdünnt, das nicht angegriffene Zink abfiltrirt, und zur

Entfernung der Essigsäure die Lösung wiederholt eingedampft.

Das erhaltene Zinksalz wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die dadurch frei gemachte Säure durch Eindampfen von beigemengter Essigsäure befreit.

Sie wurde alsdann mit Aether aufgenommen und hinterblieb beim Verdunsten desselben in fast reinem Zustand als eine weisse, krystallinische Masse. Sie lässt sich aus Chloroform oder Wasser, am besten aus letzterem Mittel umkrystallisiren, wobei sie sich in warzenartig verwachsenen Prismen ausscheidet.

Die Dichlormethylparaconsäure schmilzt bei 142°. Sie ist löslich in Aether, Alkohol und Wasser, schwer löslich in kaltem Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. In allen Fällen ist die Löslichkeit in der Wärme grösser als in der Kälte.

I. 0,2425 gr bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,3048 gr CO^2 und 0,0663 gr H^2O.

II. 0,2407 gr bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,3245 gr AgCl.

III. 0,2834 gr bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,3774 gr AgCl.

Berechnet für $C^6H^6O^4Cl^2$		Gefunden I	II	III
C	33,80	34,27		
H	2,81	3,03		
Cl	33,33		33,35	32,94

Einwirkung von Baryumhydrat auf die Dichlormethylparaconsäure.

Kocht man eine Lösung der Dichlormethylparaconsäure mit Baryumhydrat, so tritt Chlor als Salzsäure aus unter Bildung einer geringen Menge eines schmutzig gelben Niederschlages.

Aus der von demselben abfiltrirten Lösung scheidet sich beim Ansäuern mit Salzsäure ein in Wasser sehr schwer löslicher, filzartig aussehender Körper aus.

Derselbe wurde, nachdem er auf dem Filter gut ausgewaschen war, aus sehr viel heissem Wasser umkrystallisirt. In heissem Wasser ist er schwer löslich, während er in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist. Dieser Körper ist weiss und sehr voluminös; auf dem Filter getrocknet, zeigt er aber eine dunkel orange Farbe. Er schmilzt bei ungefähr 222°; er enthält noch Chlor. Derselbe wurde nicht weiter untersucht.

Verhalten der Trichlormethylparaconsäure bei der Destillation.

Wesentlich anders als die bisher untersuchten Lactonsäuren verhält sich die Trichlormethylparaconsäure beim Erhitzen.

Sie entwickelt dabei Ströme von Salzsäure; nur ein kleiner Teil der Säure (circa 33 %) destillirt unzersetzt über, während der Rest unter Verkohlung vollständig zerstört wird.

Selbst bei der Destillation unter vermindertem Luftdrucke war stets nur unveränderte Säure im Destillate aufzufinden.

Curriculum vitae.

Ich, Harry East Miller, wurde geboren am 26. November 1862 zu San Francisco als Sohn des Bankiers Albert Miller. Meinen ersten Unterricht genoss ich im elterlichen Hause, später an der „South Cosmopolitan Grammar School“ und „Oakland High School“. Im Jahre 1881 bezog ich die „University of California“, woselbst ich mir 1885 den Grad eines „Bachelor of Science“ erwarb.

Zu meiner weiteren Ausbildung begab ich mich im selben Jahre nach der Universität Strassburg, wo ich mich sechs Semester lang speciell dem Studium der Chemie widmete.

Ich genoss während dieser Zeit den Unterricht der Herren Professoren: Bücking, Fittig, Kundt und Rose, sowie der Herren Docenten: Stenger und Wolff.

Es sei mir hier vergönnt, den genannten Herren meinen bleibenden Dank auszusprechen.